

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04204454
PUBLICATION DATE : 24-07-92

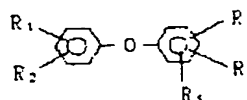
APPLICATION DATE : 30-11-90
APPLICATION NUMBER : 02329489

APPLICANT : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD;

INVENTOR : KOMANO HIROSHI;

INT.CL. : G03F 7/32 H01L 21/027

TITLE : DEVELOPER COMPOSITION FOR RESIST



... (I)

ABSTRACT : PURPOSE: To form a satisfactory resist pattern free from a residual thin film and scum especially at the fine part by adding at least one kind of specified anionic surfactant to a developer for a resist by 500-50,000ppm.

CONSTITUTION: At least one kind of anionic surfactant represented by formula I is added to a metal ion-free developer for a resist contg. org. base as the principal ingredient by 500-50,000ppm. In, formula I, at least one of R₁ and R₂ is 5-18C alkyl or alkoxy, the remainder is H, 5-18C alkyl or alkoxy, at least one of R₃-R₅ is ammonium sulfonate or sulfonic acid substd. ammonium and the remainders are H, ammonium sulfonate or sulfonic acid substd. ammonium. When the resulting developer compsn. is used, a satisfactory pattern free from a residual thin film and scum can be formed.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平4-204454

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)7月24日
G 03 F 7/32 7124-2H
H 01 L 21/027 7352-4M H 01 L 21/30 3 6 1 L
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 レジスト用現像液組成物

⑯ 特 願 平2-329489

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

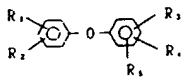
⑱ 発 明 者 田 中 初 幸 神奈川県茅ヶ崎市萩園2722-3-306
⑱ 発 明 者 佐 藤 充 神奈川県座間市相模が丘4丁目36番4号 ブラットハウス
MY201号
⑱ 発 明 者 中 山 寿 昌 神奈川県平塚市高村26番地 高村団地26-404
⑱ 発 明 者 駒 野 博 司 神奈川県高座郡寒川町一之宮1460番地の7 E-308号
⑲ 出 願 人 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
⑲ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 レジスト用現像液組成物

2. 特許請求の範囲

1 金属イオンを含まない有機塩基を主剤とする
レジスト用現像液に、一般式



(式中のR₁及びR₂は少なくとも1つが炭素数5～18のアルキル基又はアルコキシ基で、残りが水素原子、炭素数5～18のアルキル基又はアルコキシ基であり、R₃、R₄及びR₅は少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基又はスルホン酸置換アンモニウム基で、残りが水素原子、スルホン酸アンモニウム基又はスルホン酸置換アンモニウム基である)
で表わされる陰イオン性界面活性剤の中から選ば

れた少なくとも1種を500～50,000ppmの割合で添加したことを特徴とするレジスト用現像液組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規なレジスト用現像液組成物、さらに詳しくは、特に現像液のレジストパターンの微細部分において腐蝕抜けやスカムのない良好なパターンを形成させることができ、かつ微細なスルホールの溶解性を向上させるとともに、レジストパターンの耐熱性を低下させることのない実用的なレジスト用現像液組成物に関するものである。
従来の技術

従来、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、印刷版などの製造において、下地基板に対して例えばエッチングや拡散などの処理を施すに際し、基板を選択的に保護する目的で、紫外線、X線、電子線などの活性放射線に感応する材料、いわゆる感放射線レジストを用いて基板上に被膜を形成し、次いで画像露光現像して画像を形成しこれを保護膜とすることが行わ

れている。

このレジストにはポジ型とネガ型とがあり、前者は活性放射線の照射部が現像液に溶解し、非照射部が溶解しないタイプであり、後者はこれとは逆のタイプである。

ところで、従来レジストに対する現像液の1つとしてアルカリ性水溶液が多く用いられているが、半導体素子を製造する場合には現像液に金属イオンを含有するアルカリ性水溶液を用いると、得られる半導体素子の特性に悪影響を及ぼすため金属イオンを含まない現像液、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドや「アイビーエム・テクニカル・ディスクロージャー・ビュレティン」(IBM Technical Disclosure Bulletin)第3巻、第7号、第209頁(1979年9月)、コリン(米特許第4,010,411号明細書)などに示唆されている。

最近、半導体素子の微細化が進むに伴い、制膜膜幅は1 μ m以下まで要求されるようになってきている。このような微細なパターン部、特に微細なコンタクトホールの高画像形成を行なう場合、前

記の金属イオンを含まないアルカリ性水溶液に界面活性剤を添加することで、濡れ性を向上させたタイプの現像液(例えば特開昭63-25650号公報)が用いられているが、このような現像液においては、溶解すべきパターン部分にスカムや薄膜残りが発生するのを免れず、この現象は微細パターンの形成においては無視できない大きな問題となっている。このような好ましくない現象を回避するためにオーバー露光やオーバー現像を行っても、きれいな画像は形成されない。

通常、スカムや薄膜残りを除去するために、現像後に酸素プラズマやスパッタリングなどで軽く処理することが行なわれている。しかしながら、この場合、レジスト形状が劣化したり、パターン形状が悪くなるなど、好ましくない事態を招来し、特に酸素プラズマ処理では、その制御が困難である上、1 μ m近辺のコンタクトホールなどのパターン部においては酸素プラズマ処理の均一性が低く、円滑にスカムなどが除去されにくいなどの問題がある。

また、スカムや薄膜残りをなくすために、非イオン性の界面活性剤を現像液に添加する方法も知られているが(特開昭63-20650号公報)、この方法においては、スカムや薄膜残りがある程度改善できるものの、レジストの耐熱性が低下する傾向があり、現像処理後の加熱処理時にレジスト形状の劣化が生じやすくなるなどの欠点がある。

発明が解決しようとする課題

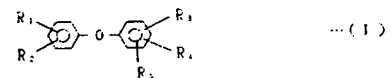
本発明は、このような事情のもとで、1 μ m以下の微細パターンの形成や微細なコンタクトホールの形成において、現像処理後にスカムや薄膜残りのない良好なパターンを形成するとともに、パターン形成後の加熱処理時の耐熱性の低下を生じさせることのない金属イオンを含まない有機塩基を主剤とするレジスト用現像液組成物を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、前記の好ましい性質を有するレジスト用現像液組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、従来の金属イオンを含まない有機塩基

を主剤とするレジスト用現像液に、特定の陰イオン性界面活性剤を所定の割合で添加することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、金属イオンを含まない有機塩基を主剤とするレジスト用現像液に、一般式



(式中のR₁及びR₂は少なくとも1つが炭素数5～18のアルキル基又はアルコキシ基で、残りがホ素原子、炭素数5～18のアルキル基又はアルコキシ基であり、R₃、R₄及びR₅は少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基又はスルホン酸置換アンモニウム基で、残りがホ素原子、スルホン酸アンモニウム基又はスルホン酸置換アンモニウム基である)

で表わされる陰イオン性界面活性剤の中から選ば

れた少なくとも1種を500～50000ppmの割合で添加したことを特徴とするレジスト用現像液組成物を提供するものである。

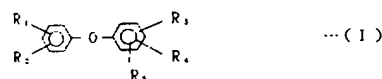
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物において用いられる金属イオンを含まない有機塩基を主剤とするレジスト用現像液とは、現像液の主剤である金属イオンを含まない有機塩基のみを水に溶解したものと、従来の現像液に慣用されている添加剤を含有したものを包含する。

現像液の主剤を構成している金属イオンを含まない有機塩基としては、これまでのこの種の現像液に慣用されているものをそのまま用いることができる。このようなものとしては、例えば置換基が直鎖状、分枝状又は環状の第一級、第二級及び第三級アミンを含むアリアル及びアルキルアミン、具体的には1,3-ジアミノプロパンなどのアルケレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミンなどのアリアルアミン、ビス(ジアルキルアミノ)イミンなどのアミン類、環骨格に3～5個の炭素原

添加してもよい。

本発明において、前記レジスト用現像液に添加される陰イオン性界面活性剤は、一般式



(式中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるジフェニルエーテル誘導体の中から選ばれる。

前記一般式(I)における R_1 、 R_4 及び R_5 は、その中の少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基又はスルホン酸置換アンモニウム基であって、該スルホン酸置換アンモニウム基はモノ置換、ジ置換、トリ置換及びテトラ置換アンモニウム基のいずれであってもよく、置換基としては、例えば $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ などが挙げられる。また、多置換アンモニウム基の場合は、置換

基と窒素、酸素及びビオウの中から選ばれたヘテロ原子1又は2個とを有する複素環式塩基、例えばピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ペベリジン、オキサゾール、チアゾールなど、あるいは低級アルキル第四級アンモニウム塩基などが用いられる。これらの中で特に好ましいものはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びトリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド(コリン)である。また前記の金属イオンを含まない有機塩基はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明で用いるレジスト用現像液には、前記の金属イオンを含まない有機塩基とともに、所望に応じ従来のレジスト用現像液に慣用されている添加成分、例えば溶剤、安定剤、溶解助剤のほかに、レジスト膜の露光部と非露光部との溶解選択性を改善するための陽イオン性界面活性剤などを添加することができる。これらの添加成分はそれぞれ単独で添加してもよいし、2種以上組み合わせて

基は同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。

前記一般式(I)で表わされる陰イオン性界面活性剤の具体例としてはアルキルジフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸テトラメチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリメチルエタノールアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリエチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ジエタノールアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。前記化合物におけるアルキル基は炭素数が5～18のものであり、また、炭素数5～18のアルコキシ基と置き換えられてもよい。本発明で用いられる陰イオン性界面活性剤は、もちろんこれらに限定されるものではなく、また1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの陰イオン性界面活性剤の添加量は、金属イオンを含まない有機塩基を主剤とするレジスト用現像液に対し、100～50,000ppm、好ましくは1000～30,000ppmの範囲で選ばれる。この量が500ppm未満では濡れ性の効果が弱く、解像性が低く、50,000ppmを超えると活性放射線の照射部と非照射部との溶解選択性が悪くなり、現像後のレジスト形状が劣化しやすく、レジストの耐熱性も低下する。

本発明の現像液組成物が適用されるレジストについては、アルカリ性現像液で現像できるものであればよく、特に制限されず、ポジ型タイプ、ネガ型タイプのいずれにも適用できる。

発明の効果

本発明のレジスト用現像液組成物は、特定の陰イオン性界面活性剤を有機塩基を主剤とする現像液に添加することにより、微細パターン部分に対する現像液の浸透性を高め、かつその洗浄性及び溶解性により、スカムや薄膜を基板上からほぼ完全に除去することができるとともに、得られたレ

ジストパターンの耐熱性を低下させることがないなど、優れた効果を奏する。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～12、比較例1,2

現像液として、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対して、別表に示す種々の陰イオン性界面活性剤を、それぞれ1,000～10,000ppmの範囲で表に示すとおり加えたものを準備した。

スピナーを用いて、4インチシリコンウエハー上に、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を構成成分として含むポジ型ホトレジストであるTSNR-V3(東京応化工業社製、商品名)を膜厚1.3 μ mになるように塗布して、ホットプレート上で90℃、90秒間ブレークした。

次にNSR-1505C7E露小径型露光装置(ニコン社製)を用い、テストチャートレナクルを介して

露光し、ホットプレート上で110℃で60秒間加熱処理したのち、静止バドル型現像装置を用いて現像処理を行った。現像プロセスについては、前記のようにして調製した現像液を用い、それぞれ23℃において65秒間静止バドル法現像を行い、その後純水によるリンスを30秒間行ったのち乾燥した。

このようにして得られたウエハー上のパターンを観察し、その結果を表に示した。

なお、耐熱性は、ホットプレート上にて100℃で5分間ベークしたのち、1.5 μ mのライン・アンド・スペースパターンを観察し、断面形状の変化から評価を行った。

	陽イオン性界面活性剤		1) 相対粘度	2) 陽膜残り やスカム	3) 耐熱性
	種	添加量 (ppm)			
実施例 1	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3NH2</chem>	1000	0.95	○	良
実施例 2	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3N(CH3)2</chem>	2000	0.98	○	良
実施例 3	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3N(CH3)(CH2OH)</chem>	3000	0.93	○	良
実施例 4	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3N(CH2CH2OH)2</chem>	5000	0.90	○	良
実施例 5	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3NH2</chem>	2000	0.96	○	良
実施例 6	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3NH2</chem>	3000	0.90	○	良
実施例 7	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3N(CH3)(CH2OH)2</chem>	5000	0.91	○	良
実施例 8	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3N(CH3)(CH2OH)2</chem>	4000	0.90	○	良
実施例 9	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3NH2</chem>	10000	0.97	○	良
実施例 10	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3NH2</chem>	8000	0.92	○	良
実施例 11	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3NH2</chem>	2500	0.93	○	良
実施例 12	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)SO3N(CH3)(CH2OH)2</chem>	2500	0.90	○	良
比較例 1	—	—	1.00	×	不良
比較例 2	<chem>C1=CC=C(C=C1)-c2ccc(cc2)O(CH2CH2)2H</chem>	5000	0.95	○	不良

- 注1) 陽イオン性界面活性剤を添加しない場合の粘度を1.00としたときの値である。
 2) ○: 全く陽膜残りやスカムが認められない。×: 陽膜残りやスカムが認められる。
 3) 良: 断面形状に変化がなかった。不良: 断面形状に変化が生じた。
 4) 特開昭63-20650号公報に記載されている非イオン性界面活性剤

実施例 12

m-クレゾール/ρ-クレゾール重量比が6/4の混合クレゾールを用いて得られたクレゾールノボラック樹脂(Mw=8,000)100重量部とナフトキノン・1,2-ジアジド・5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル15重量部とポリビニルメチルエーテル(Mw=100,000)25重量部とを、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート250重量部に溶解し、孔径3.0μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ホトレジスト組成物を調製した。

次に、このレジスト組成物を、スパッタ法によりシリコンウエハー上に厚さ1μmのAu膜を設けた基材上に、スピナーを用いてレジスト膜厚が25μmになるように塗布して、90℃恒温オーブン中で40分間ブレイクした。

次いで、ミラープロジェクション露光装置(ORC社製、HMW-661B)を用い、パンプメッキテストチャートマスクを介して40秒間露光した(ORC社製、UV照度計UV-M02、UV35センサーで照度17mW/cm²)

現像液として、2.75重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウム2.00重量%を加えたものを使用し、25℃にて150秒間浸漬揺動現像を行い、その後、純水によるリンスを30秒間行ったのち、乾燥した。

このようにして得られたホトレジストパターンを観察したところ、現像残膜は全くなく、かつ膜厚も極めて少ないことが判明した。

この基材を、市販されている非イオン系金メッキ浴(ニョートロニクス210、田中貴金属(株)製、商品名)において、60℃、1時間、電流密度0.4A/dm²の条件で金メッキを行い、均一な25μm厚の金パンプパターンが得られた。

また、比較として、前記界面活性剤を含有しない現像液を用いた場合、現像残膜や膜厚の影響で金メッキが均一に形成されない現象が発生した。

実施例 13

実施例 12において、ポリビニルメチルエーテルの代りに、メタクリル酸/メタクリル酸メチル

特開平 4-204454 (6)

／アクリル酸ブチルから成るアクリル共重合体
(M_w60000)を用いた以外は、実施例 1 2 と同様に
して調製したレジスト組成物を使用した場合も実
施例 1 2 と同様に均一な金パンプノックパターン
が得られた。

特許出願人 東京応化工業株式会社

代 理 人 阿 形 明
(ほか 1 名)